

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63187571 A**

(43) Date of publication of application: **03 . 08 . 88**

(51) Int. Cl

**H01M 4/62**  
**H01M 4/26**  
**H01M 4/28**  
**H01M 4/32**  
**H01M 4/52**

(21) Application number: **62019310**

(22) Date of filing: **29 . 01 . 87**

(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **YASUDA HIDEO**

**(54) POSITIVE PLATE FOR BATTERY AND ITS MANUFACTURE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To stabilize open circuit voltage for a long time, to enable the residual capacity to be estimated from the change of open circuit voltage, and to obtain a battery having good high rate discharge performance by adding a specified ratio of phosphoric acid to active material mainly comprising hydroxides in which the content ratio of cobalt to nickel and cobalt is specified.

CONSTITUTION: 1~70 wt%  $[\{P/(Ni+Co)\} \times 100]$   
phosphoric acid is added to active material mainly

comprising hydroxides in which the content ratio of cobalt to nickel and cobalt is 15~90 wt%. By using hydroxides in which the content ratio of cobalt is 30~75 wt%, the potential stability of a positive electrode which is allowed to stand in alkaline aqueous solution and during charge-discharge cycle is increased and high rate discharge performance is improved. Furthermore, by adding phosphoric acid, even if the content ratio of expensive cobalt is decreased to 15 wt% or increased to 90 wt%, the performance equivalent to or exceeding that of a conventional positive plate can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-187571

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月3日

H 01 M 4/62  
4/26  
4/28  
4/32  
4/52

C-7239-5H  
E-7239-5H  
7239-5H  
7239-5H  
7239-5H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電池用正極板およびその製造方法

⑮ 特 願 昭62-19310

⑯ 出 願 昭62(1987)1月29日

⑰ 発 明 者 安 田 秀 雄 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑱ 出 願 人 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

電池用正極板およびその製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

(1) ニッケルとコバルトとに対するコバルトの含有率が15~90wt%の水酸化物を主体とする活性物質に、リン酸が1~70wt%  $\left[ \left( P / (Ni + Co) \right) \times 100 \right]$  含まれることを特徴とする電池用正極板。

(2) 閉鎖ニッケルと閉鎖コバルトの混合溶液等からなるニッケルとコバルトとに対するコバルトの含有率が15~90wt%の混合溶液を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ溶液で処理する工程を有し、且つ前記混合溶液あるいはアルカリ溶液中にリン酸イオンまたはリン酸塩を含有させておくことを特徴とする電池用正極板の製造方法。

(3) ニッケルとコバルトとに対するコバルトの含有率が15~90wt%の閉鎖ニッケルと閉鎖コバルトの混合物あるいはその混合溶液を110~350℃

で加熱処理した後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ溶液で処理する工程を有し、且つ前記混合物あるいは混合溶液もしくはアルカリ溶液中にリン酸イオンまたはリン酸塩を含有させておくことを特徴とする電池用正極板の製造方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 産業上の利用分野

本発明は、亜鉛、カドミウムあるいは鉄を正極板とする電池の正極板及びその製造方法に関するものである。その正極板の特徴は、ニッケルとコバルトとに対するコバルトの含有率が15~90wt%の水酸化物を主体とする活性物質に、リン酸が1~70wt%  $\left[ \left( P / (Ni + Co) \right) \times 100 \right]$  含まれることである。この正極板を用いることにより、従来の正極板を用いた電池に比して、長期間安定してその開路電位の変化から残存容量を知ることができ、かつ高率放電性能が良好な電池とすることができ、

従来の技術

現在使用されている一次電池の正極活性物質には二酸化マンガンや酸化亜鉛、二次電池の正極活性物質には二硫化鉛や水酸化ニッケルがある。これらの活性物質は、それぞれ用途に応じて選択される。近年、電子機器の小形化、軽量化に伴って新しい高性能な一次電池や二次電池の出現が期待されている。最近、正極活性物質としてニッケルとコバルトとに対するコバルトの含有率が30wt%以上の水酸化物を主体とする活性物質を用いた正極板と、カドミウム、亜鉛あるいは鉄からなる負極板とで構成されたアルカリ電池は、従来の水酸化ニッケルを用いた電池に比して、A h 効率がほぼ100%と極めて高く、しかも充放電に伴って開路電圧が大きく変化する特徴をもち、その開路電圧で電池容量を容易に知るができることが見いだされた(例えば特開昭60-163382号公報参照)。このような新しい機能を有した電池の高性能化がさらに期待されている。

発明が解決しようとする問題点

上記のように、ニッケルとコバルトとに対する

コバルトの含有率が30wt%以上の水酸化物を主体とした活性物質を用いた正極板のA h 効率は極めて高く、しかも充放電に伴う開路電位の変化は大きいことが見いだされたが、このような正極板を長期アルカリ水溶液中で放置したり、充放電を繰り返すと、電位が徐々に負方向に変動し、従来のニッケル・亜鉛電池やニッケル・カドミウム電池に用いられている水酸化ニッケル正極板の特徴とほとんど変わらなくなるという欠点があることがわかってきた。またコバルトはニッケルに比して高価であるために、そのコストが高くなるという欠点も本質的にあった。

問題点を解決するための手段

本発明は、ニッケルとコバルトとに対するコバルトの含有率が15~90wt%の水酸化物を主体とする活性物質に、リン酸を1~70wt%〔 $(P / (Ni + Co)) \times 100$ 〕含ませることによって、従来のコバルトの含有率が30~75wt%の水酸化物を用いた場合の問題点であったアルカリ水溶液中での腐蝕及び充放電サイクル中における電位の安定性

を向上させると共に、高率放電性能を改良したものである。さらにリン酸を添加することで、高価なコバルトの含有率を15wt%まで減少させても、またその含有率を90wt%に増加させても、従来の正極板と同等以上の性能を得ることができるようにしたものである。

実施例

以下、本発明を文脈例を用いて説明する。

先ず、本発明に用いる正極活性物質は、次の方法で製造することができる。なお、コバルトの含有率は活性物質中の金属ニッケルおよび金属コバルトの総量に対する金属コバルトの含有率で表示する。即ち、コバルトの含有率 =  $(Co / (Ni + Co)) \times 100$  (wt%) とする。

(a) コバルトの含有率が15~90wt%の混合溶液、例えば硝酸ニッケルと硝酸コバルトの混合溶液、塩化ニッケルと塩化コバルトの混合溶液、硫酸ニッケルと硫酸コバルトの混合溶液あるいはこれらの混合溶液に、リン酸イオンまたはリン酸塩を加えた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、

水酸化リチウム等のアルカリ溶液で処理してから水洗・乾燥する。

(b) コバルトの含有率が15~90wt%の混合溶液、例えば硝酸ニッケルと硝酸コバルトの混合溶液、塩化ニッケルと塩化コバルトの混合溶液、硫酸ニッケルと硫酸コバルトの混合溶液あるいはこれらの混合溶液に、リン酸イオンを含む水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ溶液を加えてから水洗・乾燥する。

(c) コバルトの含有率が15~90wt%の硝酸ニッケルと硝酸コバルトの混合物あるいはその混合溶液に、リン酸またはリン酸塩を含有させた後、110~350℃で加熱処理し、その後水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ溶液に浸漬してから水洗・乾燥する。

(d) コバルトの含有率が15~90wt%の硝酸ニッケルと硝酸コバルトの混合物あるいはその混合溶液を110~350℃で加熱処理した後、リン酸イオンを含む水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ溶液に浸漬してから

水洗・乾燥する。

基本的に以上記のようにして、本発明に用いる正極活性物質を作ることができるが、次に具体的な実施例並びにその効果を詳述する。

#### 実施例 1

コバルトの含有率が40wt%になるような硝酸コバルトと硝酸ニッケルとの混合水溶液〔PH=1、比重 1.60 (20℃)〕に、リン酸 ( $H_3PO_4$ ) を36g/l加えてから、比重 1.20 (20℃)の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。生じた沈殿物をろ過した後、130℃で2時間乾燥してから、ボールミルで粉砕して100メッシュ以下の本発明に用いる活性物質粉末を得た。

#### 実施例 2

コバルトの含有率が40wt%になるような硝酸コバルトと硝酸ニッケルとの混合水溶液〔PH=1、比重 1.60 (20℃)〕に、0.2Mの次亜リン酸ナトリウム ( $NaH_2PO_2$ ) を含む比重 1.20 (20℃)の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。生じた沈殿物をろ過した後、130℃で2時間乾燥し

さらに100℃で1時間乾燥し、その後ボールミルで粉砕して100メッシュ以下の本発明に用いる活性物質粉末を得た。

次に上記実施例1~4で得た活性物質粉末100部と導電材としてのカーボンニッケル粉末10部との混合粉末を1wt%のカルボキシメチルセルロースの水溶液40部で脱離してペースト状にした。次に、このペーストを厚さが1mmの充電池ニッケル体 (住友電工 (株) 製、商品名セルメット) に充填した後、100℃で1時間乾燥して本発明による大きさが30mm×40mmの正極板を得た。なお、実施例1で得た活性物質粉末を用いた正極板をA、同じく実施例2のものをB、実施例3のものをC、実施例4のものをDとする。また前記実施例では活性物質粉末を充電池ニッケル体に充填したが、ニッケル・カドミウム電池の活性物質保持体である焼結式ニッケル基板を用いても製作できる。

#### 実施例 5

多孔度が約80%の焼結式ニッケル基板に、36g/lのリン酸 ( $H_3PO_4$ ) を含み、かつコバル

トから、ボールミルで粉砕して100メッシュ以下の本発明に用いる活性物質粉末を得た。

#### 実施例 3

コバルトの含有率が40wt%になるような硝酸コバルトと硝酸ニッケルとの混合水溶液〔PH=1、比重 1.60 (20℃)〕に、リン酸 ( $H_3PO_4$ ) を36g/l加えた後、250℃で1時間加熱処理した。この生成物を比重 1.20 (20℃)の水酸化ナトリウム水溶液に1時間浸漬処理してから、120℃で1時間乾燥した。その後、ろ過してから、さらに100℃で1時間乾燥し、ボールミルで粉砕して100メッシュ以下の本発明に用いる活性物質粉末を得た。

#### 実施例 4

コバルトの含有率が40wt%になるような硝酸コバルトと硝酸ニッケルとの混合水溶液〔PH=1、比重 1.60 (20℃)〕を250℃で1時間加熱処理した。この生成物を0.2Mの次亜リン酸ナトリウム ( $NaH_2PO_2$ ) を含む比重 1.20 (20℃)の水酸化ナトリウム水溶液に1時間浸漬してから、

トの含有率が40wt%の硝酸コバルトと硝酸ニッケルとの混合水溶液〔PH=2、比重 1.60 (20℃)〕を減圧含浸した後、比重 1.20 (20℃)の水酸化ナトリウム水溶液に1時間浸漬してから、120℃で1時間乾燥した。その後、ろ過してから、さらに100℃で1時間乾燥して本発明による正極板Eを得た。

#### 実施例 6

多孔度が約80%の焼結式ニッケル基板に、36g/lのリン酸 ( $H_3PO_4$ ) を含み、かつコバルトの含有率が40wt%の硝酸コバルトと硝酸ニッケルとの混合水溶液〔PH=2、比重 1.60 (20℃)〕を減圧含浸した後、250℃で1時間加熱処理を行なった。その後、比重 1.20 (20℃)の水酸化ナトリウム水溶液に1時間浸漬処理してから、水洗し、100℃で1時間乾燥することによって本発明による正極板Fを得た。

上記本発明による正極板A、C、E、Fに含まれるリン酸の含有率は3wt%、正極板B、Dの含有率は2.7wt%であった。なお、実施例3、4お

よび6の加熱処理温度が110℃未満の場合には、熱分解によって水酸化物が生じない。また加熱処理温度が350℃を越えると、ニッケルとコバルトの硫化物が生成して活性物質としての活性度が低下して好ましくない。

これらの正極板A～F1枚と、対極として焼結式カドミウム負極板2枚を用い、電解液として比重1.250(20℃)の水酸化カリウム水溶液を用いた公称容量が100mAhのフラットタイプの電池を製作して、充電が0.5Cで2.2時間、放電が0.5Cで0V(vs. Hg/HgO)までという充放電を30℃で120サイクル行なった。充電開始後および放電開始後2時間30分目の正極板の電位の充放電サイクルに伴う変化を、充電電位については第1図に、放電電位については第2図に示す。なお、比較のためにリン酸を含まない閉鎖コバルトと閉鎖ニッケルとの混合水溶液を用いた以外は実施例6と同じようにして製作した従来の正極板Gの電位変化についても示す。第1図および第2図から、本発明による正極板の充放電過程および放

電過程の16位は、充放電サイクルが進んでもほとんど変化しないのに対して、従来の正極板は充放電電位とも充放電サイクルが多くなると徐々に円となり、充放電サイクルが100サイクル程度になるとほぼ一定となる。この一定となる電位は、通常のニッケル・カドミウム電池の正極板として使用されているコバルトの含有率が2～10wt%の水酸化ニッケル正極板の電位とはほぼ同じであった。前記実施例では、コバルトの含有率が40wt%の場合について述べたが、コバルトの含有率が15～

100wt%の範囲で、5wt%きざみに同様な実験を行なって充放電電位の安定性について調べたが、リン酸を含まない正極板は、電位の安定性がなく、特に温度が40℃以上の高温下では電位変化が著しく大きかった。このことは、コバルトの含有率が30wt%以上の水酸化ニッケルあるいは水酸化コバルトを主体とする活性物質を正極板とするアルカリ電池の特徴であるAh効率が低く、開路電圧の変化によって電極の残存容量が検出できるという利点で充放電サイクルを行なうと徐々に失われるこ

とを意味し、特に高温下ではその傾向が大きかった。したがって、本発明による正極板の電位安定性は極めて良いと云える。この電位の安定性は、リン酸イオンの添加によって得られるものであることは明らかである。そのリン酸の添加の効果をさらによく調べるために、実施例3におけるコバルトの添加量を定めた正極板を製作し、対極にポリテトラフルオロエチレン粉末の60%水性分散液を粘着材として製作したロール式巻巻極(ポリアミドの不織布とポリエチレンの微孔性セパレータで包み込んだもの)を、電解液として比重1.300(20℃)の水酸化カリウム水溶液を用いて、公称容量が100mAhのフラットタイプの電池を製作して、充電が1Cで端子電圧が1.85Vまで、放電が1Cで端子電圧が1.0Vまでという充放電を35℃で繰り返した。充放電サイクルが150サイクル目の充電終了後15分目の正極板の開路電位および放電終了後30分目の正極板の開路電位と正極板物質のコバルトの含有率との関係を第3図に示す。第3図中、

IIはリン酸を添加した本発明による正極板、Iはリン酸を添加していない従来の正極板の特性である。第3図より、充電終了後すなわち放電開始前の開路電位は本発明による正極板Hと従来の正極板Iの図には、ほとんど差がないが、放電終了後の開路電位の差はコバルトの含有率が15wt%以上になると明確になる。そして本発明による正極板IIはコバルトの含有率が高くなると、開路電位は中になる傾向があるが、従来の正極板Iの開路電位はコバルトの含有率が15wt%以上になっても卑にならず、ほぼ一定となっていることがわかる。このことは、コバルトの含有率が15wt%以上のところで、リン酸の添加の効果が明確に現われており、放電開始前と放電終了後の開路電位との差が充放電サイクル初期とはほとんど変わらないことを意味し、また従来の正極板はコバルトの含有率が15wt%以上になると、放電終了後の電位は充放電サイクルが進むと異なる方向に変動すると云える。しかしながら、コバルトの含有率が30wt%を越えたとリン酸を添加した正極板の放電終了後の電位は

無添加の場合とほとんど差がないことから、リン酸の効果はコバルトの含有率が90wt%を超えると減少するといえる。したがって、コバルトの含有率は15~90wt%が好ましい。さらに放電電位特性例えば放電中間電位(放電持続時間の半分経過時の電位)は、従来の正極板の場合には、コバルトの含有率が15~90wt%以上の組合、サイクルが進むと高くなって行くが、本発明の正極板の場合には、その電位の变化はほとんど安定していた。

本発明による正極板の電位が何故放電サイクルの進行によっても安定しているのかを調べるために、実施例3で得た本発明による活物質Jと実施例3においてリン酸を添加しないで製造した従来の正極活物質KのX線回折図形を第4図に示す。図より、本発明による正極活物質Jには回折ピークが認められないが、従来の正極活物質Kには、ニッケルとコバルトが固溶した $\text{Ni}(\text{Co})(\text{OH})_2$ のピークが明確に認められる。このことから、本発明による活物質は、従来の正極活物質に比して明らかに無定形の状態であり、その表面積

が大きいものと推定される。

さらに、化学分析によって活物質中の $\text{Ni}(\text{Co})^{2+}$ ( $n > 2$ )の有機酸化合物の定量的分析を行なったところ、従来の正極活物質Kには2価以上のニッケルやコバルトが6.3wt%含まれていたのに対して、本発明による正極活物質Jには0.5wt%しか含まれていなかった。

これらのことから、リン酸イオンやリン酸塩を用いて製造した本発明による極板の効果は、次のように考えることができ。即ち、本発明のようにリン酸イオンやリン酸塩を用いてコバルトの含有率が15wt%以上のコバルトとニッケルとの水酸化合物を製造すると、無添加の場合に比して著しく結晶化度が低い状態のものができ、その表面積の大きな活性度の高いものが生成し、しかもアルカリ水溶液中の腐食阻害等によって酸化を受け難い状態になっているものと思われる。

次に、活物質に含まれるリン酸の含有率の影響を調べるために、実施例4においてリン酸の量を種々変えた正極板を製作し、対極として焼結式カ

ドミウム負極板2枚を、電解液として比重1.250(20℃)の水酸化カリウム水溶液を用いて、公称容量が100mAhのフラッドタイプの電池を製作し、0.1Cで16時間充電した後、5Cで0V(vs. Hg/HgO)まで放電したときの利用率(活物質中のニッケルとコバルトが $\text{Ni}(\text{Co})(\text{OH})_2$ であるとし、充放電反応が一電子反応に従うものと仮定した)を表1に示す。

表 1

リン酸の含有率(wt%)	0	1	5	10	20	50	70	80	90
利用率(%)	85	93	94	98	99	98	96	92	80

表1から、リン酸の含有率 $[(P/(Ni+Co)) \times 100]$ が1wt%以上になると利用率が高くなり、リン酸の効果が生じていることがわかる。またリン酸の含有率が70wt%を超えるとやや利用率の低下が認められ、またリン酸の含有率が多くなると体積当りのエネルギー密度がそれだけ減少するので、実用上利点は少なくなる。したがって、実用上からは、リン酸の含有率は70wt%以下とする必要がある。このように、本発明による正極板

の利用率が高いのは、前述したように、本発明による正極活物質が非晶質の状態であり、そのため表面積が大きく、しかも均質な状態となっており、放電時の過電圧が小さくなるためと考えられる。

なお、前記実施例以外に、前述した本発明に用いる正極活物質の製造方法(a)~(d)による種々の方法で製造した正極活物質を用いて本発明による正極板を種々製作して試験に供したが、前記実施例と同じような有用効果を得ることができた。

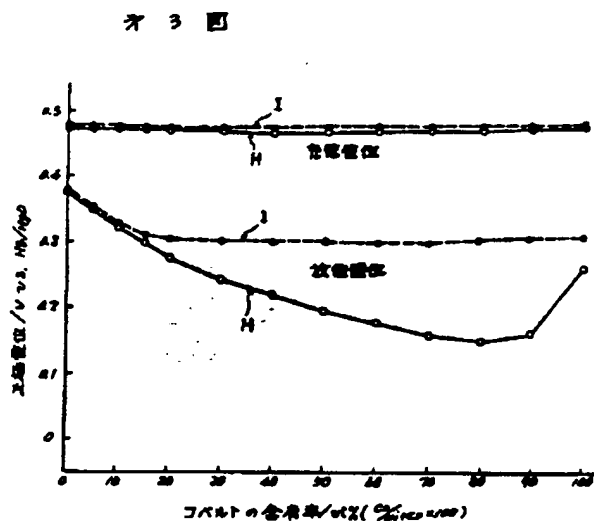
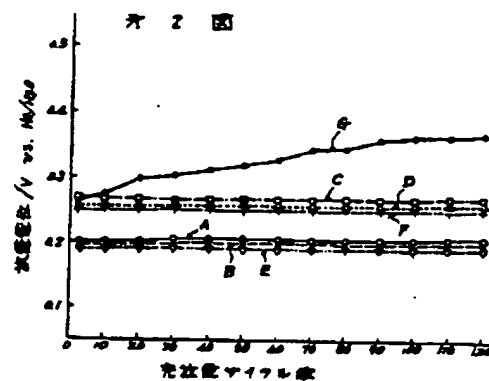
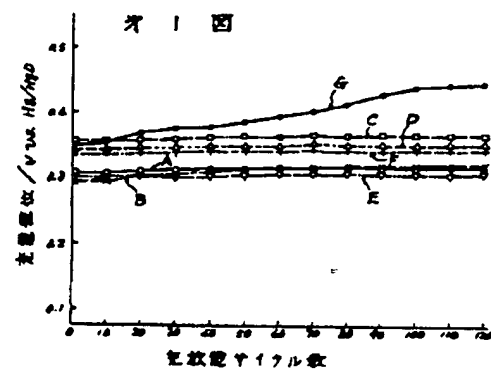
#### 発明の効果

以上述べたように本発明による正極板は、従来の正極板に比して充放電サイクルによる電位の変動は少ないため、その開路電位の变化によって残存容量を長期間、安定して知ることができ、しかも本発明による活物質は従来の活物質に比して非晶質の状態となっているため、充放電反応の活性度が高い。したがって、本発明によって従来のない特徴を有した二次電池および一次電池を製作することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による正極板と従来の正極板の充放電サイクル経過に伴う充電電位変化の比較図、第2図は本発明による正極板と従来の正極板の充放電サイクル経過に伴う放電電位変化の比較図、第3図は本発明による正極板と従来の正極板の充電終了後および放電終了後の開路電位とコバルトの含有率との関係を示す特性図、第4図は本発明による正極活物質と従来の正極活物質のX線回折図形の比較図である。

出願人 日本電池株式会社



第4図

